

Física Atômica e Molecular (2009-2010)

dúvidas	qualquer dia	9h00-18h00 (gab D43)
entregar	terça feira 24/11	(gab D43)
discussão	quarta feira 25/11	(sala D6)

- 18.** Numa notação devida ao físico P.A.M. Dirac, os estados próprios normalizados do oscilador harmónico numa dimensão são designados por $|n\rangle$. O estado fundamental é dado por $|0\rangle = \psi_0(x)$, onde $\psi_0(x)$ é dada por

$$\psi_0(\vec{r}) = \mathcal{N} e^{-\frac{1}{2}\mu\omega r^2/\hbar}, \quad (1)$$

onde $\mathcal{N}$ representa a constante de normalização.

- a** Mostre que é igual a $\hbar\omega/2$ o valor próprio de $|0\rangle$ sob o efeito do Hamiltoniano dado no exercício (17) e igual a $\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$ o valor próprio de $(a^\dagger)^n |0\rangle$ (aplicar n vezes o operador $a^\dagger$ definido no exercício 17).
- b** Na notação acima definida, o valor expectável de um operador A , caso o sistema se encontre no estado excitado $|n\rangle = \psi_n(x)$, é denotado por

$$\langle A \rangle = \langle n | A | n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_n^*(x) A \psi_n(x) \quad .$$

Determine o valor expectável do Hamiltoniano dado no exercício (17) para o estado $(a^\dagger)^n |0\rangle$.

- c** O estado $a^\dagger |n\rangle$ é proporcional ao estado $|n+1\rangle$ (porquê?). Utilizando o resultado da alínea **b**, mostre que a constante de proporcionalidade é igual a $\sqrt{n+1}$.
- d** Mostre que o valor expectável do operador x (exprimir em a e $a^\dagger$) para a transição de um estado $|n\rangle$ para um estado $|n+m\rangle$ se anula, salvo nos casos $m = \pm 1$.

19. Em virtude de se estar a estudar o espectro vibracional de uma molécula polar diatômica, considere que os dois núcleos atômicos estão ligados por uma mola (frequência de mola $\omega = 2\pi\nu$) e cujos movimentos estão restritos a uma dimensão (x).

- a Utilizando os resultados do exercício (18), mostre que o espectro deste oscilador é dado por

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

- b A probabilidade de ocorrer uma transição dipolar entre os estados $|n\rangle$ e $|n+m\rangle$ é dada pelo integral $\int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_n^*(x) x \psi_{n+m}(x)$. Utilizando os resultados do exercício (18), determine as regras de selecção para transições dipolares.

- c No entanto, o potencial entre os núcleos atômicos de uma molécula polar diatômica na realidade não é dado por um oscilador harmónico. O espectro real é dado por

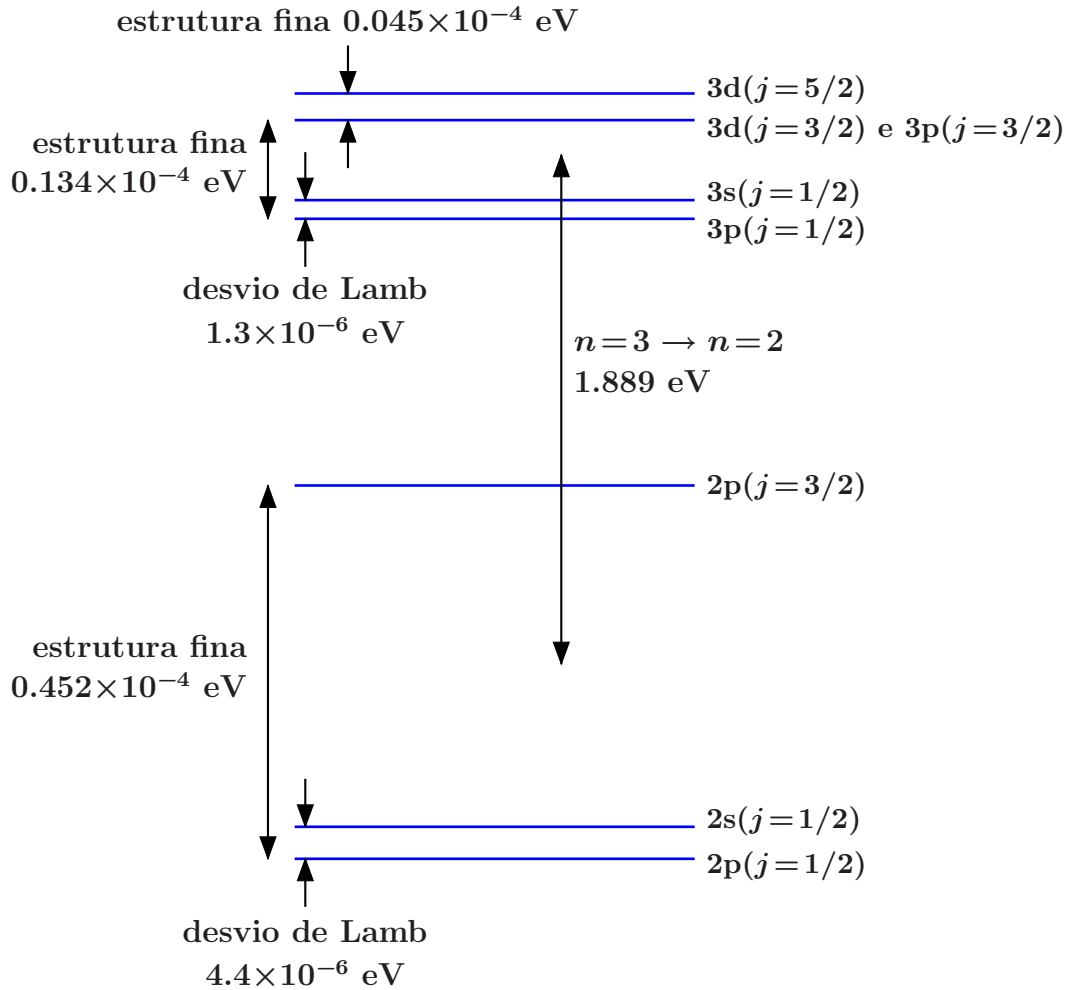
$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \left\{ 1 - a_1 \left(v + \frac{1}{2} \right) - a_2 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 - \dots \right\},$$

$$v = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

onde os parâmetros $a_1, a_2, \dots$ variam de molécula para molécula. Também as regras de selecção são mais flexíveis na realidade, embora as transições $\Delta v = \pm 1$ sejam mais intensas do que as transições $\Delta v = \pm 2$, etc..

Numa aproximação linear ($a_2 = a_3 = \dots = 0$), determine $\hbar\omega$ e a_1 para a molécula HCl , caso o espectro de vibração de HCl mostre uma linha intensa com frequência 2886 cm^{-1} , uma linha mais fraca com frequência 5668 cm^{-1} e ainda uma linha muito fraca com frequência 8347 cm^{-1} .

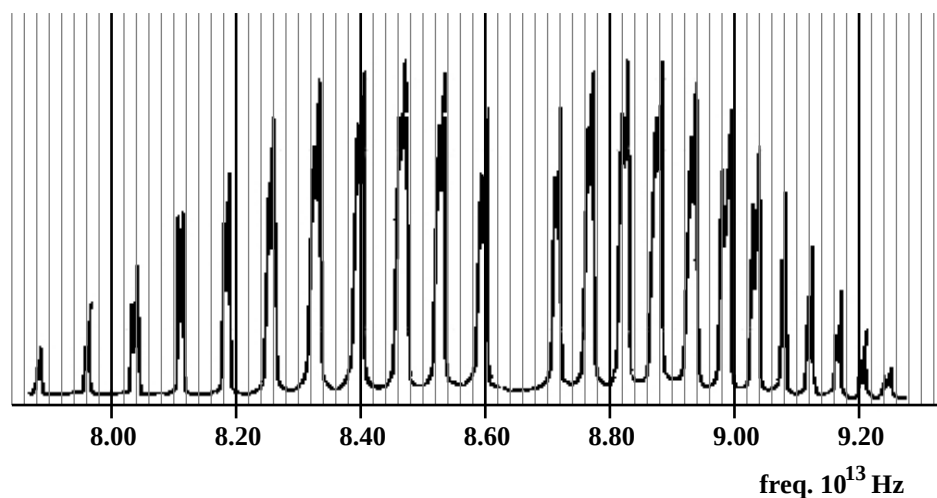
20. Considere a primeira linha de Balmer ($n = 3 \rightarrow n = 2$). A figura mostra os níveis energéticos dos estados com $n = 2$ e $n = 3$ do átomo de hidrogénio. Além da estrutura fina do acoplamento spin-órbita está também apresentada a estrutura hiperfina dos efeitos quânticos do electromagnetismo, o desvio de Lamb (prémio Nobel de 1955).



As várias transições electromagnéticas respeitam certas regras (as regras de selecção) devido às propriedades do campo electromagnético: O número quântico do momento angular ℓ apenas admite uma variação de uma unidade entre o estado inicial e o estado final (i.e. $\Delta\ell = \pm 1$), enquanto o número quântico magnético m pode variar com $\Delta m = 0, \pm 1$ entre o estado inicial e o estado final.

- Explique os vários valores do número quântico j que aparecem na figura.
- Determine entre quais dos estados pode haver transições electromagnéticas e quantas linhas isto implica no espectro de hidrogénio.
- Caso a intensidade de uma linha depende linearmente do número de possibilidades que existam para o número quântico j_z , determine as razões das intensidades entre as várias linhas espectrais.

21. O esquema a seguir mostra, da molécula de HCl , o espectro das transições entre o conjunto de estados rotacionais do estado vibracional principal e o conjunto de estados rotacionais da primeira excitação vibracional.



- Determine quais os estados envolvidos na transição de cada uma das linhas espectrais do esquema e explique a falta de uma linha espectral no centro do esquema.
- Determine o valor médio da constante da mola imaginária entre os núcleos de hidrogénio e cloro e ainda a sua distância média a partir dos valores indicados na figura.
- Explique o padrão das intensidades das linhas espectrais.
- Explique a diferença entre os espaçamentos das linhas espectrais do lado da esquerda do centro e o das linhas espectrais do lado do direito do centro.